

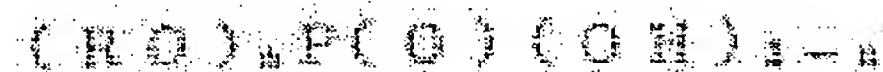
## HEAT-STABLE POLYURETHANE RESIN COMPOSITION

### Bibliographic Fields

**Publication number:** JP3100051 (A)  
**Publication date:** 1991-04-25  
**Inventor(s):** SUZUKI KOICHI; KUNISHIGE NOBORU; WADA HACHIRO; KANETANI KOJI  
**Applicant(s):** NIPPON POLYURETHANE KOGYO KK  
**Classification:**  
- **international:** C08L75/04; C08K5/1515; C08K5/521; C08L75/00; C08K5/00; C08L75/00; (IPC1-7): C08L75/04  
- **European:** C08K5/521  
**Application number:** JP19890238752 19890914  
**Priority number(s):** JP19890238752 19890914

### Abstract

**PURPOSE:** To obtain the title composition of improved heat stability by adding phosphoric anhydride and/or a phosphate compound and an epoxy compound to a thermoplastic polyurethane resin. **CONSTITUTION:** A polyol of a mol.wt. of 500-2000 is reacted with a diisocyanate and a chain extender comprising a diol of a mol.wt.  $\leq 250$  to obtain a thermoplastic polyurethane resin. This resin is mixed with 0.001-0.1-wt.% phosphoric anhydride and/or phosphate compound of the formula [wherein R is a (halo) hydrocarbon group, a hydroxyhydrocarbon group or an alkyl-etherified hydrocarbon group; and (n) is 1-2], 0.01-1.0wt.% epoxy compound, and optionally a filler, a plasticizer, a pigment, a lubricant, other resins, etc.



1. 発明の名称

熱安定性ポリウレタン樹脂組成物

**Claims**

2. 特許請求の範囲

熱可塑性ポリウレタン樹脂に無水リン酸および/またはリン酸エステル化合物を 0.001～0.1 重量%およびエポキシ化合物を 0.01～5.0 重量%加えることを特徴とする熱安定性ポリウレタン樹脂組成物

**Specification**

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、添加剤による熱安定性の優れた熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物に関するものである。

従来技術

熱可塑性ポリウレタン樹脂(以下略して TPU といい)は、200℃以上の温度で熱劣化を受けることがある。TPU の成形では、200℃以上に熔融することがあり、熔融状態での粘度安定性が要求される。従来の TPU では200℃以上での粘度安定性が劣り、経時で著しい粘度変化をおこすという問題点があった。

この改良ため、BHT(ブチル化ヒドロオキシトルエン)のような酸化防止剤、あるいは耐熱性向上剤として知られる TPP(トリフェニルホスファイト)などを添加することが試みられ、ある程度の粘度安定化は得られたが、十分ではなかった。

発明が解決しようとする課題

本発明者らは、熔融状態の粘度安定化のため鋭意研究した結果、無水リン酸および/またはリン酸エステル化合物およびエポキシ化合物を TPU に添加することにより粘度安定性が著しく改良されることを見出し本発明に至った。

課題を解決するための手段

即ち本発明は、TPU に無水リン酸および/またはリン酸エステル化合物を 0.001～0.1 重量%およびエポキシ化合物を 0.01～5.0 重量%加えてなる熱安定性の優れたポリウレタン樹脂組成物に関するものである。

1. Title of Invention

thermal stability polyurethane resin composition

2. Claims

In thermoplastic polyurethane resin resin phosphoric acid anhydride and/or phosphate ester compound 0.001 - 0.1 weight % and epoxy compound 0.01 - 5.0 weight % thermal stability polyurethane resin composition which designates that it adds as feature

3. Detailed Description of the Invention

Industrial Area of Application

this invention is something regarding thermoplastic polyurethane resin resin composition where thermal stability is superior in additive .

Prior Art

thermoplastic polyurethane resin resin (Below abbreviating, TPU question. )), there are times when thermal degradation is received with the temperature of 200 \*or higher . With formation of TPU , there are times when it melts in 200\*or higher , viscosity stability with molten state is required. In conventional TPU viscosity stability in 200 \*or higher being inferior, there was a problem that causes considerable viscosity change with passage of time .

For this improvement, you could try fact that TPP (triphenyl phosphite ) etc which is known as antioxidant , or heat resistance improver like BHT (butylated hydro oxy toluene ) is added, acquired viscosity stabilization of certain extent , but it was not a fully .

Problems That Invention Seeks to Solve \* problem

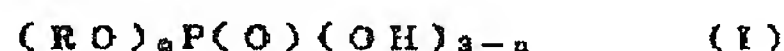
these inventors , because of viscosity stabilization of molten state and discovered fact that viscosity stability is considerably improved result of diligent research, by adding phosphoric acid anhydride and/or phosphate ester compound and epoxy compound to TPU reached to this invention .

Means to Solve the Problems and Working means

Namely this invention, phosphoric acid anhydride and/or phosphate ester compound 0.01 - 5.0 weight % adding 0.001 - 0.1 weight % and epoxy compound to TPU , is something regarding polyurethane resin composition where the thermal stability which becomes is superior.

本発明では、溶融状態の粘度安定性(熱安定性)の評価として、メルトインデクサーによる 230°Cにおける MFR(メルトフローレート)値の経時変化率を用いた。本発明によれば、本発明のポリウレタン組成物の初期の MFR 値と後期(30 分後)の MFR 値の変化率は 91~103 値であった。一方、無添加の TPU の変化率は 130%であったので、本発明によるポリウレタン組成物の熱安定性は優れているといえる。本発明で用いる TPU は限定しない。TPU は、分子量 500~2000 のポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオールのようなポリオール類と 1, 4-ブタンジオールのような鎖延長剤とよばれる分子量 250 以下のジオール類とジフェニルメタンジイソシアネートのようなジイソシアネート類とからなるポリウレタンである。ポリオール類、ジオール類、ジイソシアネート類の種類と量の選択により多種類の TPU が製造されているが、これらの TPU は全て用いることが出来る。

本発明で用いる無水リン酸は、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> で示される工業用または、試薬用無水リン酸である。本発明で用いるリン酸エステル化合物は、例えばリン酸類とアルコール類とから得られるリン酸エステル類で、式(I)



で示される化合物が用いられる。ここで R は炭化水素、ハロゲン化炭化水素、水酸化炭化水素、アルキルエーテル化炭化水素等を示し、n は 1 または 2 である。化合物(I)の例として、2-エチルヘキシルアシッドホスフェート、β-クロロエチルアシッドホスフェート、エチレングリコールアシッドホスフェートなどがあげられる。無水リン酸およびリン酸エステル化合物の添加量は、TPU に対して 0.001~0.1 重量%が好ましい 0.001 重量%未満の場合は添加の効果があらわれず、0.1 重量%を超える添加量では、他の物性、例えば、耐水性などに悪影響をおよぼすので好ましくない。

本発明で用いるエポキシ化合物は、エポキシ基を有する化合物である。エポキシ化合物の例として、エピクロルヒドリン、1,2-エポキシプロパノール、ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、ヘキサヒドロビスフェノール A ジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、フタル酸ジグリシジルエステル、ダイマ

With this invention , as appraisal of viscosity stability (thermal stability ) of molten state , with the melt indexer 230 \* rate of change over time of MFR (melt flow rate ) value in was used. According to this invention , MFR value of initial stage of polyurethane composition of the this invention and change ratio of MFR value of post phase (30 minutes later) were 91 - 103 value. On one hand, because change ratio of TPU of no addition was 130%, you can call thermal stability of polyurethane composition with this invention that it is superior. It does not limit TPU which is used with this invention . TPU is polyurethane which consists of diisocyanate a diols below the molecular weight 250 which is called chain extender polyols and 1 and 4 -butanediol like the polyetherpolyol jp11 , polyester polyol and polyurethane polyol jp11 , polycarbonate polyol of molecular weight 500~2000 way and like [jifenirumetanjiisoshianeeto ]. TPU of multiple kinds is produced by selection of kind and amount of polyols , diols , diisocyanate , but these TPU can use all .

phosphoric acid anhydride which is used with this invention , is industrial or reagent which phosphoric acid anhydride is shown with P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. As for phosphate ester compound which is used with this invention , for example phosphoric acid and with the phosphate ester which are acquired from alcohols , Formula (I )

So it can use compound which is shown. R shows hydrocarbon , halogenated hydrocarbon , hydroxide hydrocarbon , alkyl etherification hydrocarbon etc here, n is 1 or 2 . As example of compound (I ) , 2 -ethylhexyl acid phosphate , the;be -chloro ethyl acid phosphate you can list the\*\* jp7 , ethyleneglycol acid phosphate etc. As for addition quantity of phosphoric acid anhydride or phosphate ester compound , when it is under 0.001 weight % whose 0.001 - 0.1 weight % are desirable vis-a-vis TPU ,effect of addition not to appear, because with addition quantity which exceeds0.1 weight% , adverse effect is caused to other property , for example water resistance etc it is notdesirable.

epoxy compound which is used with this invention is compound which possesses epoxy group . As example of epoxy compound , epichlorohydrin , 1, 2- epoxy propanol , bisphenol A diglycidyl ether type compound , hexahydro bisphenol A diglycidyl ether type compound , [poripuropirengurikoorujigurishijirueeteru ], you can list diglycidyl phthalate ester , dimer acid diglycidyl ester type ,



一酸ジグリシジルエステル、トリグリシジルイソシアヌレート、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、クレゾールノボラックポリグリシジルのエーテル、テトラブロムビスフェノール A ジグリシジルのエーテル、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチルカルボキシレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルカルボキシレートなどがあげられる。エポキシ化合物の添加量は TPU に対して 0.01~1.0 重量%が好ましい。0.01 重量%未満の場合は添加の効果があらわれず、5.0 重量%を超える添加量では、著しい添加効果を示さなくなる。

本発明における無水リン酸、リン酸エステル化合物およびエポキシ化合物の TPU への添加方法は、限定しない。これらの添加剤は同時に添加してよいし、あるいは別々に添加してもよい。また、TPU の製造前あるいは製造時に添加してよいし、あるいは製造後コンパウンド化するときなどに添加してもよい。これら添加剤の高濃度の TPU 混合物を予じめ調整しておき、この TPU 混合物を使用する方法(マスターバッチ法)もある。

本発明のポリウレタン樹脂組成物は、フィラー、可塑剤、顔料、滑剤、酸化防止剤などの各種添加剤、あるいは ABS 樹脂、PVC、ポリカーボネート樹脂などの他樹脂などを混合することが出来る。

#### 実施例

次に実施例により本発明について更に詳細に説明する。例における「部」及び「%」は、各々「重量部」及び「重量%」である。

#### 実施例 1

TPU として粒状のミラクトラン E995(ポリカーボネートジオール系、日本ミラクトラン(株)製)を 500g、2-エチルヘキシルアジドホスフェート 0.10g(0.02%)、ビスフェノール A ジグリシジルのエーテル 1.00g(0.20%)を小型プラネタリーミキサーに入れて混合した。この混合物を実験用一軸押出機(ラボブラストミル 20C200 型、東洋精機製作所製)にかけ、195~215℃で溶融混練しペレット状にした。このポリウレタン組成物の熱安定性を評価するために、メルトインデクサー(タカラ工業製、L203 型)を用いて 230℃で 6~9 分の MFR(メルトフローレート、g/10 分)値と 27~30 分の MFR 値を求めた。(Ⅱ)式から変化率を求め熱安定性の評価

triglycidyl isocyanurate, tetra glycidyl diamino diphenylmethane, cresol novolak-based polyglycidyl ether jp11, tetrabromobisphenol A knoll Adiglycidyl ether type compound, 3, 4- epoxy - 6-methyl cyclo hexyl methyl carboxylate, 3, 4- epoxy cyclohexyl methyl carboxylate etc. As for addition quantity of epoxy compound 0.01 - 1.0 weight % are desirable vis-a-vis TPU . 0.01 When it is under weight %, effect of addition does not appear,with addition quantity which exceeds 5.0 weight %, stops showing considerable addition effect .

It does not limit addition method to TPU of phosphoric acid anhydride, phosphate ester compound or epoxy compound in this invention . It is possible to add these additive simultaneously and, or it is possible to add separately. In addition, it is possible to add at time before or productionproducing TPU when and, or after producing compounding doing etc,it is possible to add. There is also a method (master batch method ) which beforehand adjusts TPU blend of the high concentration of these additive , uses this TPU blend .

To mix filler, plasticizer, pigment, lubricant, antioxidant or other various additives, or ABS resin, PVC, polycarbonate resin layer or other other resin etc it is possible polyurethane resin composition ofwooden invention.

#### Working Example (s)

Next furthermore you explain in detail with Working Example concerning the this invention . "part" and "%" in example each "parts by weight " and are "weight % ".

#### Working Example 1

500 g, 2- ethylhexyl acid phosphate 0.1 0g (0.02%), inserting bisphenol A diglycidyl ether type compound 1.00g (0.20%) in miniature planetary mixer, it mixed Miractran E995 (polycarbonate diol system, Miractran (DB 69-245-1347 ) X make) of particulate as TPU . You applied this blend on experimental single screw extruder (laboratory blast mill 20C200 type, Toyo Seiki Seisakusho make), 195 - 215 \* with melt mixing didand \* made [retto ] condition. In order to appraise thermal stability of this polyurethane composition, 230 \* with MFR (melt flow rate, g/10 min ) valueof 6 - 9 min and MFR value of 27 - 30 parts were sought making useof melt indexer ( [takara ] industry make, L203 type). change ratio is sought from (X) system, appraisal of thermal stability

変化率(%)=(27~30 分の MFR 値)/(6~9 分の MFR 値)×100(Ⅱ)

をした。100 に近い変化率が熱安定性に優れる。試験法は JISK-7210A 法に準じて行なった。(荷重 2160g)この結果は表 1 に示した。

#### 実施例 2~8

実施例 1 と同じ方法で TPU をミラクトラン P26M (ポリエステルジオール系、日本ミラクトラン(株)製)に変えた場合、リン化合物の種類と量を変えた場合、エポキシ化合物の種類と量を変えた場合について表 1 に示した条件で実施し、表 1 の結果をえた。

#### 比較例 1~2

実施例 1 と同じ方法でリン化合物およびエポキシ化合物を添加しない場合および通常耐熱性向上剤として用いられている TPP を添加した場合について表 1 に示した条件で実施し、表 1 の結果をえた。

change ratio (%) = (MFR value of 27 - 30 parts) / (MFR value of 6 - 9 min ) X 100 (X)

It did. change ratio which is close to 100 is superior in thermal stability . It did test method according to JISK-7210method A . It showed (load 2160g ) this result in Table 1 .

#### Working Example 2~8

When TPU was changed into Miractran P26M (polyester diol system, Miractran (DB 69-245-1347 ) X make) with same method as Working Example 1, when kind and amount of phosphorus compound was changed, when kind and amount of epoxy compound was changed, being attached, it executed with condition which it shows in Table 1 , obtained result of Table 1 .

#### Comparative Example 1~2

When phosphorus compound or epoxy compound are not added with same method as the Working Example 1 and when TPP which is used usually as heat resistance improver is addedbeing attached, it executed with condition which it shows in the Table 1 , obtained result of Table 1 .

表 1

実施例	TPUの種類	リン化合物	添加量	エポキシ化合物	添加量	6~9分のMFR値	27~30分のMFR値	変化率
1	ミラクトランE99B	2-エチルヘキシルアジドホスフェート	0.02	ビスフェノールAジグリシジルエーテル	0.20	0.74	0.73	99
2	"	"	0.05	"	1.00	0.74	0.74	100
3	"	無水リン酸	0.005	フタル酸ジグリシジルエステル	0.50	0.77	0.70	91
4	"	エチレンジグリコールアジドホスフェート	0.01	ビスフェノールAジグリシジルエーテル	0.05	0.93	0.93	100
5	"	無水リン酸 エチレンジグリコールアジドホスフェート	0.005 0.01	ヘキサヒドロビスフェノールAジグリシジルエーテル	0.50	0.81	0.77	95
6	ミラクトランP26M	エチレンジグリコールアジドホスフェート	0.005	トリグリシジルイソシアレート	0.50	1.23	1.14	93
7	"	ブトキシエチルアジドホスフェート	0.05	エピクロロヒドリン	0.10	1.24	1.25	103
8	"	無水リン酸	0.005	ビスフェノールAジグリシジルエーテル	2.00	1.23	1.13	96
比較例1	ミラクトランE99B	なし	0	なし	0	1.20	1.56	130
比較例2	"	TPP	0.05	なし	0	1.02	1.23	121

#### 発明の効果

本発明のポリウレタン組成物は熱安定性に優れているので、加工温度幅が広く、色々な成型

#### Effect of Invention

Because polyurethane composition of this invention is superior in thermal stability , processing temperature width

法、例えば押出し成型、射出成型、ブロー成型などが容易に応用出来る。また、比較的加工温度の高い他樹脂とのブレンドも熱劣化なしに熔融混合することが出来るので色々なブレンドポリマーの調整が可能になる。

特許出願人

日本ポリウレタン工業株式会社

iswide, can apply various molding method , for example extrusion molding , injection molding , blowing molding etc easily. In addition, because relatively besides processing temperature is high melting and mixing itis possible also blend of resin to thermal degradation none to do adjustmentof various blend polymer becomes possible.

patent applicant

Nippon Polyurethane Industry Co. Ltd. (DB 69-062-0273 )  
KK

## Drawings